

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-160515

(43)Date of publication of application : 03.06.2003

(51)Int.Cl.

C07C 5/10
C07C 13/50

(21)Application number : 2001-363000

(71)Applicant : NIPPON OIL CORP

(22)Date of filing : 28.11.2001

(72)Inventor : KUMADA FUMIO
HIRASAWA YOSHIKI

(54) METHOD FOR PRODUCING DECALIN FROM NAPHTHALENE BY TWO STAGE HYDROGENERATION REACTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an effective method for producing decalin or a mixture of naphthenic hydrocarbon compounds mainly comprised of decalin, by hydrogenating naphthalene or a mixture of aromatic hydrocarbons mainly comprised of naphthalene, respectively.

SOLUTION: The method for producing a decalin by hydrogenating a naphthalene is composed of hydrogenation of naphthalene which gives a tetralin in the first step, separation of unreacted naphthalene, followed by hydrogenation of tetralin to product decalin. When a mixture of naphthalene and other aromatic hydrocarbons is used, a mixture of decalin and other naphthenic hydrocarbons can be obtained by carrying out the second step after separating unreacted raw material including naphthalene from the reaction products of the first step.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-160515

(P2003-160515A)

(43) 公開日 平成15年6月3日(2003.6.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 7 C 5/10		C 0 7 C 5/10	4 H 0 0 6
13/50		13/50	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-363000(P2001-363000)

(22) 出願日 平成13年11月28日(2001.11.28)

(71) 出願人 000004444

新日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72) 発明者 熊田 文雄

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社内

(72) 発明者 平澤 佳朗

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社内

(74) 代理人 100062225

弁理士 秋元 輝雄

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC11 BC11 BC30 BC40
BD60 BE20

(54) 【発明の名称】 ナフタレンから2段水素化反応によりデカリンを製造する方法

(57) 【要約】

【課題】 ナフタレンあるいはナフタレンを主とする芳香族炭化水素化合物との混合物を水素化してデカリンあるいはデカリンを主とするナフテン系炭化水素化合物との混合物を製造する効率的な方法を提供する。

【解決手段】 ナフタレンを水素化しデカリンを製造する方法において、一段目でテトラリンまで水素化し、未反応のナフタレンを分離した後、テトラリンを水素化しデカリンを製造する。ナフタレンと他の芳香族炭化水素化合物との混合物を使用した場合は、一段目の反応生成物からナフタレンを含む未反応原料を分離して二段目の反応を行い、デカリンと他のナフテン系炭化水素との混合物が得られる。

【効果】 ナフタレンを一段で完全水素化するよりも低圧の温和な条件下、短時間の反応でデカリンを製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ナフタレンを水素化してデカリンを製造する方法において、一段目の水素化反応によりテトラリンを生成し、反応生成物から未反応のナフタレンを分離した後、二段目の水素化反応によりテトラリンを水素化してデカリンを生成することを特徴とするデカリンの製造方法。

【請求項 2】 一段目および二段目の水素化反応を、反応圧力 1～5 MPa で行うことを特徴とする請求項 1 記載のデカリンの製造方法。

【請求項 3】 一段目の水素化反応におけるナフタレンからテトラリンへの転化率が 50%以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のデカリンの製造方法。

【請求項 4】 二段目の水素化反応への供給原料中のナフタレン濃度が、0.5 mass%以下であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載のデカリンの製造方法。

【請求項 5】 一段目の水素化反応の供給原料がナフタレンを主成分として含有する芳香族炭化水素混合物であり、一段目の反応生成物からナフタレンおよび未反応原料を分離し、二段目の水素化反応性生物としてデカリンとナフテン系炭化水素との混合物を得ることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載のデカリンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ナフタレンあるいはナフタレンを含有する芳香族炭化水素混合物の水素化によるデカリンあるいはデカリンを含有するナフテン系炭化水素混合物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】自動車用燃料電池の開発が急速に進む中、燃料電池のエネルギー源である水素を自動車用に供給する方法が大きな課題となっている。その中でデカリンは、水素貯蔵媒体として注目されている。デカリンはナフタレンの水素化によって得られる。デカリンは燃料電池中で水素供与体として容易に水素を発生してナフタレンとなる。ナフタレンは、次に再水素化工程によりデカリンにする。

【0003】ナフタレンの水素化反応は、古くから触媒を用いた多くの研究がなされており、既に 1927 年 (J.Soc.Chem.Ind., 46, 454)、1931 年 (Bull.Chem.Soc.Japan, 6, 241)、1934 年 (Rec.trav.chim., 53, 821) にニッケル触媒を用いて水素化が試みられている。その後も水素化反応に有効な白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属系触媒や、コバルト・モリブデン、ニッケル・モリブデン、ニッケル・タングステン等の硫化物触媒が検討されている。さらにこれらの活性金属を担持する担体を変えることも試みられており、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、ゼオライト等が検討されてい

る。

【0004】「石油化学とその工業」(昭晃堂、1965 年、68-69 ページ)に記述されているように、一般に芳香族炭化水素の核水素化反応速度は芳香族環の数が増すほど大きくなり、多環芳香族の最初の環が水素化される速度は、ベンゼンの 2-5 倍である。そして、最後の芳香族環の水素化速度は著しく遅くなる。例えばニッケル触媒を用いた場合、ベンゼンの水素化反応速度 1 に対し、ナフタレンからテトラリンの生成は 3.14、テトラリンからデカリンの生成は 0.24 と報告されている。すなわち、ナフタレンの部分水素化反応によるテトラリン生成は速く、テトラリンの水素化によるデカリン生成は著しく遅い。

【0005】水素化反応条件は、ナフタレンからデカリンまでの完全水素化反応では圧力は 5～15 MPa と高く、触媒量も多く要し、反応時間もナフタレンからテトラリンまでの水素化の場合と比較して 2～10 倍ほど長いという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ナフタレンの完全水素化反応は、非常に遅いため、高圧を必要とし、反応時間も長時間であり、工業的に利用するには技術的・経済的にも困難であった。本発明の課題は、ナフタレンの水素化によるデカリンの製造を比較的低下の下で短時間で行う方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、この課題を解決するため鋭意研究した結果、反応を二段階に分け、中間で未反応のナフタレンを分離することにより、本課題を解決することができることを見出し、完成されたものである。

【0008】すなわち、本発明の第 1 は、ナフタレンを水素化してデカリンを製造する方法において、一段目の水素化反応によりテトラリンを生成し、反応生成物から未反応のナフタレンを分離した後、二段目の水素化反応によりテトラリンを水素化してデカリンを生成することを特徴とするデカリンの製造方法に関するものである。

【0009】本発明の第 2 は、本発明の第 1 において、一段目および二段目の水素化反応を、反応圧力 1～5 MPa で行うことを特徴とするデカリンの製造方法に関するものである。

【0010】本発明の第 3 は、本発明の第 1 または第 2 における一段目の水素化反応におけるナフタレンからテトラリンへの転化率が 50%以上であることを特徴とするデカリンの製造方法に関するものである。

【0011】本発明の第 4 は、本発明の第 1～第 3 のいずれかにおいて、二段目の水素化反応への供給原料中のナフタレン濃度が、0.5 mass%以下であることを特徴とするデカリンの製造方法に関するものである。

【0012】本発明の第 5 は、本発明の第 1～第 4 のい

10

20

30

40

50

ずれかにおいて、一段目の水素化反応の供給原料がナフタレンを主成分として含有する芳香族炭化水素混合物であり、一段目の反応生成物からナフタレンおよび未反応原料を分離し、二段目の水素化反応性生物としてデカリンとナフテン系炭化水素との混合物を得ることを特徴とするデカリンの製造方法に関するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明において原料として使用するナフタレンは、ナフタレン単独あるいはナフタレンと他の芳香族炭化水素の混合物が好ましく使用できる。ナフタレンを単独で使用する場合、その純度は通常90～98%であり、製造方法によって異なるが、他の成分として主にモノメチルナフタレンやジメチルナフタレンが含まれる。ナフタレンと他の芳香族炭化水素の混合物も好ましく使用できる。その場合のナフタレンの濃度は特に制限がないが、濃度が低い場合は工業的にロスが多くなるので、ナフタレンを主成分とする、ナフタレン濃度が50%以上の原料を使用するのが好ましい。原料として、水素化反応に悪影響を与えない範囲で芳香族炭化水素以外の成分、例えばナフテン系炭化水素等、を含むものを適宜に使用することができる。水素化反応の発熱を抑制する目的で他の溶剤を適宜使用することもできる。

【0014】本発明に使用できるナフタレンは、石炭コークス炉から出る乾留油や石油系の接触改質油、流動接触分解油、さらにはエチレン製造副産物のナフサ分解油の中に含まれており、ベンゼン、アルキルベンゼン、ナフタレン、アルキルナフタレン、フェナントレン、アントラセン及び4環以上の多環芳香族からナフタレンもしくはナフタレンと他の芳香族化合物との混合物を分離精製して得ることができる。ナフタレンもしくはナフタレンと他の芳香族化合物との混合物中には、原料によってはベンゾチオフェン等の硫黄含有化合物、ビリジンの窒素を含む芳香族化合物、フェノール類等の酸素を含む芳香族化合物等が不純物として含まれており、これらは水素化触媒の触媒毒になるので、水素化精製プロセスを用いて該不純物を除去することが好ましい。

【0015】該水素化精製プロセスは、当該業者には水素化脱硫プロセスとも呼ばれ、非常に良く知られた方法である。ナフタレンを含む留分は、比較的軽質であり、水素化脱硫プロセスの中でも容易な反応とみなされる。例えば、市販のニッケル・モリブデン、コバルト・モリブデン等の脱硫触媒を用い、温度250～350℃、圧力1～5MPa程度の比較的温和な条件で容易に不純物を除去することができる。

【0016】一段目の水素化反応は、ナフタレンもしくはナフタレンと他の芳香族炭化水素の混合物を部分水素化して、部分水素化物を得ることを目的とするが、完全水素化物の生成も一部生じることを妨げるものではない。一段目の水素化反応では、ナフタレンからテトラリンへの転化率を50%以上にするのが好ましい。さらに

好ましくは転化率70%以上である。テトラリンへの転化率が50%未満では水素化効率が悪い。転化率は高いほうが好ましいが、99.5%を越えると反応時間が著しく長くなり好ましくない。転化率を95%以下にするのがさらに好ましい。一段目の水素化反応の目的を達成するように、一段目の水素化反応に使用する触媒および反応条件を設定する。

【0017】本発明の一段目の水素化反応に使用する水素化触媒は、市販または公知の各種水素化触媒を使用することができる。特別な高活性触媒である必要はない。例えばニッケル系、貴金属系、金属硫化物系の水素化触媒を使用することができる。ニッケル系触媒では、日揮化学(株)製N113、N103等を使用することができ、貴金属系触媒ではPt、Pd、Rh、Ru、Ir系の触媒が使用でき、エヌ・イー・ケムキャット(株)製Pt、Pd、Rh、Ru触媒等を使用することができる。一般にはニッケル系触媒や金属硫化物系触媒の方が、貴金属系触媒より活性は低いが、価格が安いいためその分多く使用することができ、要求性能と価格により、使用触媒は適宜選定される。触媒の担体は特に限定されず、アルミナ、シリカ、活性炭等いかなるものでも使用できるが、中性の担体が好ましい。

【0018】本発明における一段目および二段目の水素化反応は、流通式、バッチ式のいずれでも実施することができる。いずれの方法でも、熱力学的平衡の制約から、圧力と温度の関係がもっとも重要な因子であり、圧力が高いほどかつ温度が低いほどテトラリンおよびデカリンの生成量は増加する。圧力については、高圧ほど加圧費用が高くなるので、できる限り低圧に設定することが好ましい。

【0019】一段目の水素化反応を好ましくは1～5MPaの圧力下で実施し、テトラリンを主成分とする部分水素化物を生成させる。なお、本発明では一段目の水素化反応でデカリンが生成物に含まれていても問題ない。一段で完全水素化をしてデカリンを製造することが理想であるが、そのためには10MPaを越えかつ長時間の反応が必要となるので経済上好ましくなく、本発明においては、先ず一段目の反応で中間体であるテトラリンを主体とする部分水素化物を製造すること目的としている。

【0020】本発明の一段目の反応において5MPa以下の圧力では実質的なデカリンの生成は見られず、5MPaを越えるとデカリンも生成し始めるが、10MPa以下ではデカリンの生成はわずかである。一段目の反応において、完全水素化が容易に進行しない理由は明らかでないが、ナフタレンやその他の原料成分による水素化触媒の被毒等が考えられている。

【0021】一段目の水素化反応の他の条件として、反応温度、反応時間、触媒量等がある。反応温度は通常1

00~350℃の範囲が好ましい。温度が低いほどテトラリンの生成は増加するが、反応速度が低下するので100~350℃の範囲において高活性触媒はより低温で、低活性触媒はより高温で反応することができる。触媒量及び反応時間は、触媒活性に依存し、転化率が好ましい範囲になるように決められるが、例えば、原料油100重量部に対し、触媒量が0.1~10重量部で、反応時間0.5~10時間の範囲が適当である。一般には触媒量が少ないほど反応が遅くなるので、反応時間は長く、運転費用は増加する。ただし触媒が少なく触媒費用が安くなるので、目的に応じて適当な範囲に選択することができる。

【0022】一段目の水素化反応生成物は、ナフタレンまたはナフタレンと他の芳香族炭化水素の混合物の部分水素化物および完全水素化物ならびに未反応原料を含んでいるが、これを二段目の水素化反応に供するには、ナフタレンを含む未反応成分を分離除去して、ナフタレン濃度を0.5mass%以下にすることが好ましく、特に好ましくは0.2mass%以下である。未反応のナフタレンおよび不純物は二段目のテトラリンの水素化反応を抑制する作用があると考えられるので極力少ない方が好ましい。未反応のナフタレンを含む未反応成分を分離除去するとテトラリンの水素化反応が容易になる。その理由は明白ではないが、二段目の反応ではナフタレンまたはナフタレン以外の不純物により触媒が被毒し、テトラリンの水素化反応の進行を妨げているものと推定している。

【0023】該未反応のナフタレンを含む未反応成分の分離、除去については、一段目の水素化反応生成物の主成分であるテトラリンの沸点が207℃、ナフタレンの沸点が218℃なので、通常は30~100段程度の蒸留塔により容易に両者を分離することができる。また、凝固点がナフタレン80.3℃に対し、テトラリン-35.8℃と大きく違うので、冷却晶析や圧力晶析でナフタレンが先に結晶化するので、晶析分離を用いることもできる。分離された未反応のナフタレンまたは未反応のナフタレンを含む未反応成分は、適宜一段目の反応原料に再循環することができる。

【0024】一段目の水素化反応生成物からナフタレンを分離除去したものを原料として、二段目の水素化反応を行う。二段目の水素化反応ではテトラリンからデカリンへの転化率は高ければ高いほど好ましく、95%以上が好ましく、特に98%以上が好ましい。

【0025】一段目の水素化で水素化触媒の活性が低下しているので二段目の水素化では、一段目で使用した水素化触媒をそのまま使うのではなく、二段目の反応用に別に用意した水素化触媒を使用することが好ましい。本発明の二段目の水素化触媒も、公知または市販の各種水素化触媒を使用することができ、通常の水素化触媒であればよく、特別な高活性触媒を用いなくともよい。該水

素化触媒は例えばニッケル系、貴金属系、金属硫化物系の水素化触媒を使用することができる。ニッケル系触媒では、日揮化学(株)製N113、N103等を使用することができ、貴金属系触媒ではPt、Pd、Rh、Ru、Ir系の触媒が使用でき、エヌ・イー・ケムキャット(株)製Pt、Pd、Rh、Ru触媒等を使用することができ、金属硫化物系触媒では、NiW系触媒を使用することができる。一般にはニッケル系触媒や金属硫化物系触媒の方が、貴金属系触媒より活性は低いが、価格が安いのでその分多く使用することができ、要求性能と価格により、使用触媒は適宜選定することができる。本発明の二段目の反応において触媒の担体は特に限定されず、アルミナ、シリカ、活性炭等を使用することができ、中性の担体が好ましい。

【0026】二段目の水素化反応も条件は一段目とほぼ同じであるが、熱力学的平衡上さらに高圧、低温が望ましい。本発明では、テトラリン油の水素化反応を好ましくは1~5MPaの圧力下で実施することができる。反応温度は通常100~250℃の範囲である。温度が低いほどデカリン生成は増加するが、反応速度が低下するので、100~250℃の範囲において高活性触媒はより低温で、低活性触媒はより高温で適宜反応させることができる。二段目の水素化反応の発熱抑制のために該生成物の一部をリサイクル使用することもできる。あるいは、発熱抑制の目的で他の溶剤を適宜使用することもできる。

【0027】触媒量及び反応時間は、生成物濃度が好ましい範囲になるように決められるが、例えば、原料油100重量部に対し、触媒量が0.1~10重量部で、反応時間0.5~10時間の範囲が適当である。一般には触媒量が少なく反応が遅くなるので、反応時間は長く、運転費用は増加する。ただし触媒が少なく触媒費用が安くなるので、目的に応じて適当な範囲に選択することができる。

【0028】二段目の水素化反応により得られる生成物の主成分は、二段目の水素化反応への供給原料組成に対応して完全水素化物であるデカリンまたはデカリンと他のナフテン系炭化水素の混合物である。この生成物はそのまま、またはデカリンを単離して、もしくはデカリンと他のナフテン系炭化水素を分離取得して、燃料電池その他の各種用途に使用できる。

【0029】

【発明の効果】本発明の方法によれば、ナフタレンの完全水素化によりデカリンを製造するに際して、水素化反応を2段に分割することにより、低圧の温和な条件のもとで、短時間で進行することができるので効率的にデカリンを製造することができる。

【0030】

【実施例】以下、実施例および比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものでは

ない。

(実施例1) 一段目の水素化反応として、500mlの圧力容器の中に、ナフタレン300ml、日揮化学N113触媒3gを充填し、水素圧力4MPa、温度200℃の反応条件下、5時間保持した。途中水素の消費により圧力が低下するので水素を補充し、圧力を一定に保った。冷却後、生成油を取出し、組成をガスクロにより分析した。生成油は、テトラリン85mass%、ナフタレン15mass%からなり、デカリン及び他の副生成物は認められなかった。ナフタレンからテトラリンへの転化率は、85%であった。次に生成油を30段の蒸留塔を用いて蒸留した。留出油をガスクロで分析すると、テトラリン99.8mass%、ナフタレン0.2mass%で他の不純物は認められなかった。二段目の水素化反応として、500mlの圧力容器の中に、留出油300ml、日揮化学N113触媒3gを充填し、水素圧力4MPa、温度200℃の反応条件下、5時間保持した。途中水素の消費により圧力が低下するので水素を補充し、圧力を一定に保った。冷却後、生成油を取出し、組成をガスクロにより分析した。生成油は、デカリン98mass%、テトラリン2mass%からなり、他の副生成物は認められなかった。テトラリンからデカリンへの転化率は98%であった。

【0031】(実施例2) 一段目の水素化反応として、500mlの圧力容器の中に、ナフタレン300ml、5%Pt担持活性炭触媒2gを充填し、水素圧力2MPa、温度200℃の反応条件下、6時間保持した。途中水素の消費により圧力が低下するので水素を補充し、圧力を一定に保った。冷却後、生成油を取出し、組成をガスクロにより分析した。生成油は、テトラリン93mass%、ナフタレン7mass%からなり、デカリン及び他の副生成物は認められなかった。ナフタレンからテ

トラリンへの転化率は、93%であった。次に生成油を30段の蒸留塔を用いて蒸留した。留出油をガスクロで分析すると、テトラリン99.9mass%、ナフタレン0.1mass%で他の不純物は認められなかった。二段目の水素化反応として、500mlの圧力容器の中に、留出油300ml、5%Pt担持活性炭触媒2gを充填し、水素圧力2MPa、温度200℃の反応条件下、6時間保持した。途中水素の消費により圧力が低下するので水素を補充し、圧力を一定に保った。冷却後、生成油を取出し、組成をガスクロにより分析した。生成油は、デカリン99.5mass%、テトラリン0.5mass%からなり、他の副生成物は認められなかった。テトラリンからデカリンへの転化率は99.5%であった。

【0032】(比較例1) 500mlの圧力容器の中に、ナフタレン300ml、日揮化学N113触媒6gを充填し、水素圧力4MPa、温度200℃の反応条件下、20時間保持した。途中水素の消費により圧力が低下するので水素を補充し、圧力を一定に保った。冷却後、生成油を取出し、組成をガスクロにより分析した。生成油は、テトラリン96mass%、ナフタレン0.5mass%、デカリン3.5mass%からなり、デカリンの生成量はわずかであった。

【0033】(比較例2) 一段目の水素化反応を、実施例1と同様に実施した。次に生成油の蒸留を行わず、一段目の生成油の再度の水素化反応を、実施例1の二段目と同様に行った。冷却後、生成油を取出し、組成をガスクロにより分析した。生成油は、テトラリン98mass%、ナフタレン1.5mass%、デカリン0.5mass%からなり、デカリンの生成は非常に微量であった。

THIS PAGE BLANK (USPTO)